

マイクロ構造へのカーボンナノチューブの選択成長

著者	宮下 英俊
号	3323
発行年	2004
URL	http://hdl.handle.net/10097/8595

氏名	みや した ひで とし 宮 下 英 俊
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 機械電子工学専攻
学位論文題目	ナノ構造へのカーボンナノチューブの選択成長
指導教員	東北大学教授
論文審査委員	主査 東北大学教授 江刺 正喜 東北大学教授 桑野 博喜 東北大学教授 田路 和幸 東北大学助教授 小野 崇人

論文内容要旨

本研究では、CNTs の MEMS への応用を目的としてその成長法について研究を行なった。

MEMS では多様な機能を実現するために様々な機能性材料が用いられている。また、より小さなパターンを必要とする NEMS ではその微細パターンの実現のためにボトムアップ型と呼ばれる、ナノメートルオーダーの構造を有する材料を用いてその構造をパターンに応用する構造作製手法が注目されている。

このような MEMS・NEMS への高機能材料応用の中で近年注目されている材料にカーボンナノチューブ (CNTs) がある。CNTs はグラフェンが筒状に丸まった直径が数 nm～数百 nm、長さ数百 nm～数 mm の非常に細長い構造を持つ材料である。CNTs はその電子構造や機械特性などから様々な分野で注目されており、MEMS・NEMS の分野でも多くの応用が期待されている。

このような CNTs の MEMS・NEMS への応用においていくつかの解決すべき問題があるが、その問題のひとつにどのように単一の CNT を MEMS・NEMS に組み込むかという問題がある。CNTs を MEMS・NEMS に応用する場合、CNTs の機能を十分に引き出すために AFM 探針や単電子デバイスをはじめとして単一の CNT を用いる場合が多い。しかしながら、現状では単一の CNT をデバイスの任意の場所に設置する手法としてはあらかじめ大量に成長させた CNTs を電子顕微鏡下のマニピュレーションにより一本一本目的の場所に設置するという手法が多く用いられている。このような手法ではスループットが低く、また作業者に熟練した技術が求められる。そこで、本研究ではこのような問題を解決するために単一 CNT 選択成長技術の開発を行なった。

本研究では既存の CNTs 成長法のなかから基板への成長を考え化学気相成長法(CVD)を選択した。また、数ある CNT-CVD の中から、装置構成の簡便さや本研究で選択成長の要となる電界の基板への印加のしやすさなどから熱フィラメント CVD (HF-CVD)を用いることを決めた。

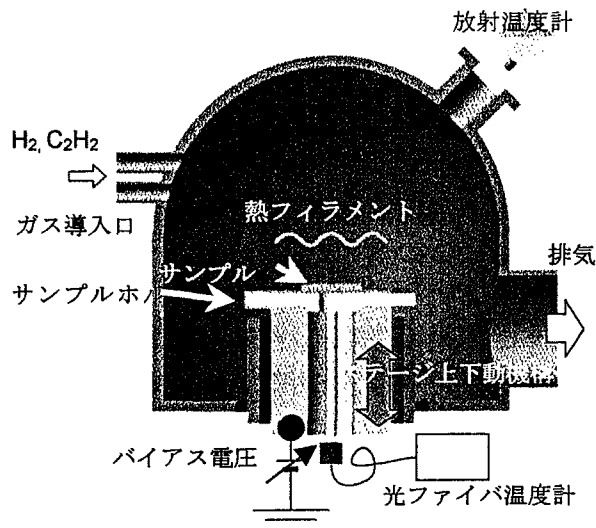


図 1 HF-CVD 概略図

本研究で用いた HF-CVD の構成を図 1 に示す。

成長ガスには C_2H_2 と H_2 の混合ガスを用いた。

成長中の熱フィラメントの温度は放射温度計を用いて、サンプルの温度は光ファイバ温度計を用いて計測した。また、成長中にステージを通してサンプルに電圧をかけることができる。

次に本実験で用いた CNTs 成長触媒について述べる。

CNTs の CVD には基本的に CNTs を成長

させるための触媒が必要となる。一般に用

いられている触媒としては、Fe や Ni、Co などがある。CNTs の成長にはこれらの触媒を何らかの方法で CNTs の直径程度の微粒子あるいは凹凸にする必要がある。本研究では、はじめにこの微粒子を作る手法として、熱処理を用いた。基板上にスパッタによって触媒金属の薄膜を作製し、これを熱処理することで触媒金属の微粒子を作製した(図 2)。

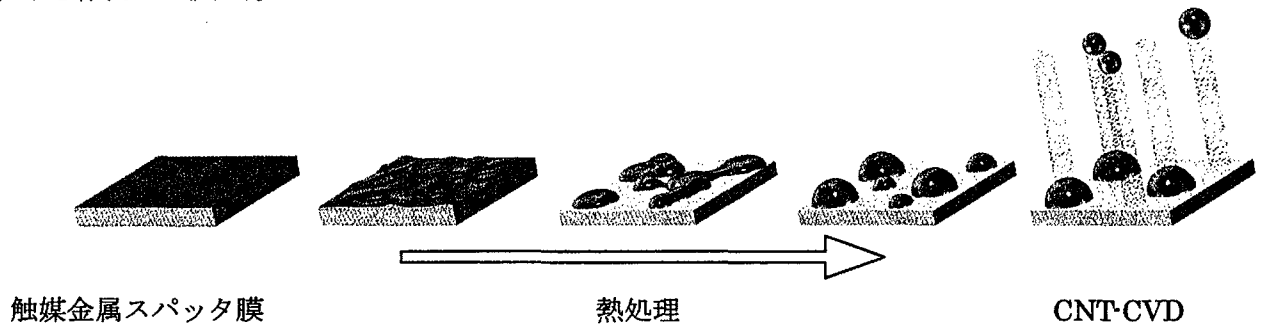


図 2 熱処理による触媒粒子作製の概略図

表 1 CNTs 成長条件

サンプル		HF-CVD 条件	
基板	石英ガラス	ガス雰囲気	$C_2H_2:3Pa, H_2:27Pa$
触媒金属	Fe	熱フィラメント温度	$2000^{\circ}C$
アニール		基板温度	$600^{\circ}C$
基板温度	$700^{\circ}C$	バイアス電圧	$-300V$
ガス雰囲気	$H_2:30Pa$	プロセス時間	30min
プロセス時間	15min		

触媒に Fe を用いて CNTs の成長を行なった。成長時の条件を表 1 に示す。

触媒膜の厚さと熱処理後に形成された触媒微粒子の大きさの関係と、触媒膜の厚さと熱処理後そこ

から成長した CNTs の太さの関係を調べた(図 3)。触媒粒子の大きさの評価には AFM により計測したサンプル

ルの表面粗さを用いた。この結果から、触媒薄膜の厚さと触媒粒子の径、触媒薄膜の厚さとそこから成長する CNTs の太さには比例関係が成り立つことが分かる。このことから触媒粒子の大きさが成長する CNTs の太さを決定するものと予想できる。

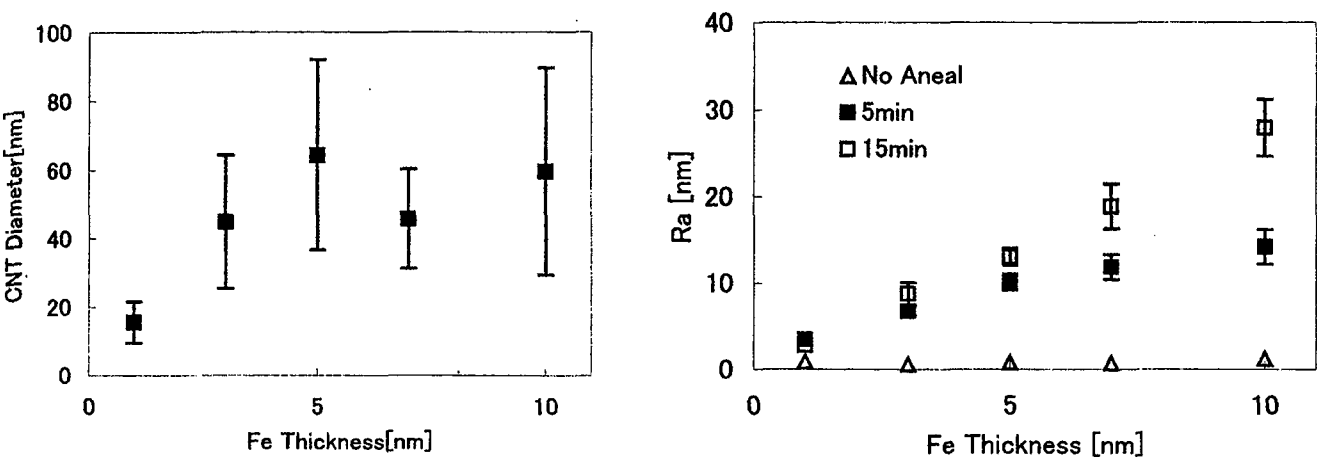


図) 3 a) スパッタ後の触媒膜厚と成長する CNTs の太さ。b) スパッタ後の触媒膜厚と熱処理後の触媒粒子の大きさ。

また、基板にかけるバイアスを変化させた。バイアスとそのときの成長を表 2 に示す。

表 2 CNTs 成長条件

触媒	基板バイアス[V]	CNTs 成長
Fe	300	×
	0	△
	-300	◎
Ni	300	×
	0	×
	-300	○

ここから、負のバイアスは CNTs の成長を促進する効果があることが分かる特に Ni を触媒とした場合、負のバイアスが CNTs 成長の必須条件となっている。

このことから、本研究では基板上のバイアス電圧を制御することによって CNT の選択成長を行なうことを考えた。

基板上の一点にバイアスをかけるために基板上に突起を用意することとした。表面に突起のあるサンプルとして AFM の探針をもちいた。

Si でできた AFM 探針全面に Ni を、スパッタを用いて成膜、これを試料として成長中にバイアスをかけながら CNT の成長を行なった。その結果図 4 に示すように AFM 探針先端から一本の CNT を成長させることに成功した。これは AFM 探針先端に電界が集中し、そこで CNT の成長が促進されたものと考えられる。

また、Si 基板上に対向する電極を作製し、同様に CNT 成長時に対向電極間に電圧をかけおくことによって対向電極間に単一の CNT を成長させることに成功した(図 5)。



図 4 AFM 探針先端からの単一 CNT 成長

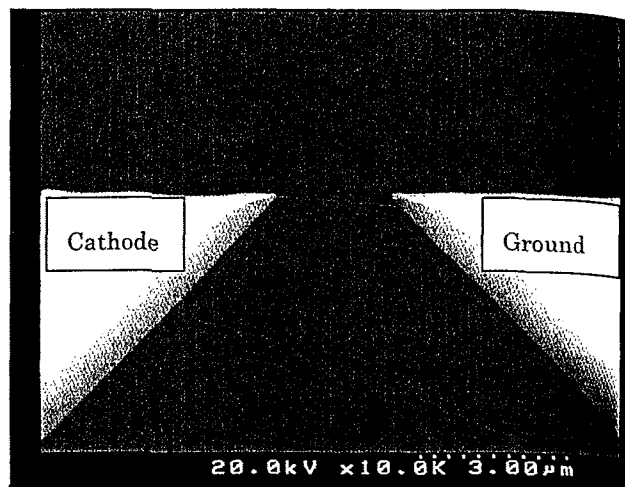


図 5 対向電極間への単一 CNT 成長

さて、これらの CNTs 選択成長は Ni を触媒として用いたが、Fe を用いた場合では突起先端だけでなく基板全面からの CNTs の成長が見られた。これは Fe が CNTs の成長条件の範囲が広く、電界の集中しない部分でも CNTs が成長してしまうためと考えられる。しかしながら、Ni では成長する CNT の径が大きい。CNT の径を小さくするためには前述のように触媒微粒子の大きさを小さくすれば良いと考えられるが、Ni は蒸気圧が高く、微粒子を小さくしてゆくと不安定になりごく小さい微粒子を安定に作製することができない。そこで、本研究では SiO₂ 膜中に Ni 微粒子を埋め込むという手法を用いた。SiO₂ のスパッタ時に金属片をスパッタターゲット上に設置しておくことで金属微粒子を含んだ SiO₂ グラニューラ膜が得られる(図 6)。

これを用いて AFM 探針から非常に細い CNT の選択成長に成功した(図 7)。

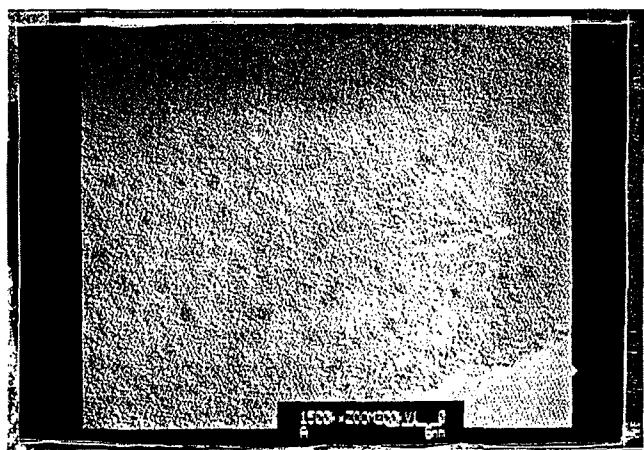


図 7 Ni を含む SiO₂ 膜

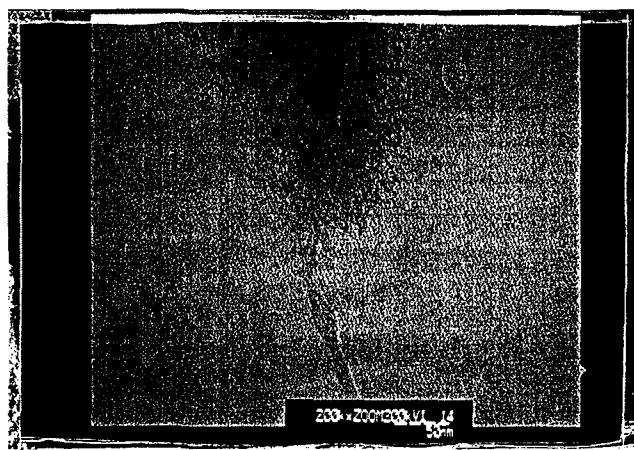


図 6 Ni を含む SiO₂ 膜を用いた AFM 探針先端からの単一 CNT 成長

以上、本研究では単一 CNT の電界誘起選択成長法を開発し、またこれの改良を行なった。

論文審査結果の要旨

カーボンナノチューブは炭素からなる細長い結晶で、優れた機能を持つ材料として注目されている。これを MEMS (Micron Electro Mechanical Systems) と呼ばれる微小電気機械システムに形成することで、原子間力顕微鏡 (AFM) 用の探針や電子ビーム描画用の電界放射電子源などに応用できる。これにはフォトリソグラフィによってシリコンやガラスなどに微細構造を形成しておき、カーボンナノチューブを所定の場所に選択的に成長させる技術が求められている。

本論文は、このような MEMS プロセスとの整合性の良いカーボンナノチューブの形成法に関する研究成果をまとめたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景などについて述べている。

第 2 章では、カーボンナノチューブとその物性に関し、炭素の結晶形やカーボンナノチューブの種類、カイラリティ、単層・多層、導電特性、力学特性などについて述べている。

第 3 章は、本研究の主題であるカーボンナノチューブの化学気相成長 (CVD) についてまとめている。成長機構や触媒金属の役割、さまざまな成長法などを検討した後、本研究で用いた熱フィラメント CVD 法やその装置、触媒金属粒子の形成法、および成長実験結果を詳細に述べた。

第 4 章では、カーボンナノチューブを所定の個所へ選択成長する原理や、その実験結果について述べている。鉄やニッケルの触媒をパターンニングしておいて触媒上にのみ成長させる方法と、基板に負バイアス電圧を印加し触媒のある突端部で電界が集中する部位に選択成長させる方法 (電界誘起選択成長) がある。これらについて研究し、その選択成長条件を明らかにしたが、これは優れた成果と言える。

第 5 章は電界誘起選択成長による多層カーボンナノチューブを AFM の探針に応用する研究についてまとめたものである。AFM プローブの突端部で基板に垂直方向に成長したカーボンナノチューブ探針で高い空間分解能の AFM 像を得ることができ、その有効性を示した。

第 6 章は電界誘起選択成長による多層カーボンナノチューブを基板上で水平方向に成長する研究についてまとめた。基板上でシリコン突端が水平方向に対向した構造で、両突端に電圧を印加しておくで負電圧側の突端からカーボンナノチューブが成長し、それらの間に橋をかける形で選択成長した。この橋でカーボンナノチューブの電気的な特性などを調べた。

第 7 章では、触媒のニッケル微粒子を酸化シリコンに埋め込んだ膜に、単層カーボンナノチューブを選択成長させる研究について述べている。この膜と電界誘起選択成長で 1 本の単層カーボンナノチューブを AFM プローブの突端部に成長させることに成長している。

第 8 章は結論である。

以上要するに本論文は、MEMS プロセスと整合性の良い方法でカーボンナノチューブを所定の場所に選択的に成長させ応用する研究を行ったもので、ナノテクノロジーならびに機械電子工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。